

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

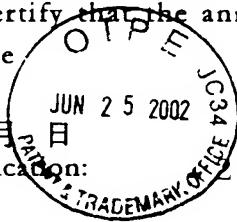
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 001年 9月11日

出願番号 Application Number: 特願2001-274563

[ST.10/C]: [JP2001-274563]

出願人 Applicant(s): 旭化成株式会社



2002年 6月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2002-3044648

【書類名】 特許願

【整理番号】 13P1059

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D01F 6/88

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 加藤 仁一郎

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 森田 徹

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 谷口 龍

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穣

【選任した代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713923

【ブルーフの要否】 要

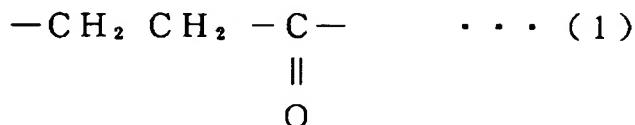
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリケトン繊維及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主たる繰り返し単位が下記式(1)で示されるケトン単位から構成され、(a)～(e)を満たすことを特徴とするポリケトン繊維。

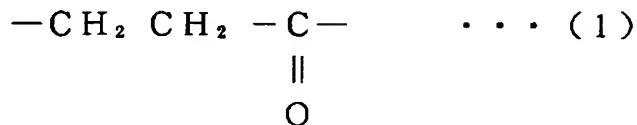
【化1】



- (a) 極限粘度が0.5 d l/g以上であること
- (b) 結晶配向度が90%以上であること
- (c) 密度が1.300 g/cm³以上であること
- (d) 弹性率が200 cN/dtex以上であること
- (e) 150°Cにおける熱収縮率が-1～3%であること

【請求項2】 主たる繰り返し単位が下記式(1)で示されるケトン単位から構成され、(a)～(f)を満たすことを特徴とするポリケトン繊維。

【化2】



- (a) 極限粘度が0.5 d l/g以上
- (b) 結晶配向度が90%以上であること
- (c) 密度が1.300 g/cm³以上であること
- (d) 弹性率が300 cN/dtex以上であること
- (e) 150°Cにおける熱収縮率が-1～3%であること
- (f) 最大熱収縮応力が0.01～0.7 cN/dtexであること

【請求項3】 密度が1.310 g/cm³以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリケトン繊維。

【請求項4】 分子量分散度が1～4、Pd量が50 ppm以下である、主

たる繰り返し単位が構造式(1)で示されるポリケトン溶液であり、かつ0~150°Cの温度範囲に相分離温度を有することを特徴とするポリケトン溶液。

【請求項5】 ポリケトン溶液の溶媒が水溶液であることを特徴とする請求項4記載のポリケトン溶液。

【請求項6】 水溶液が亜鉛塩、カルシウム塩、リチウム塩、チオシアノ酸塩、鉄塩から選ばれた少なくとも1種以上の金属塩を含む水溶液であることを特徴とする請求項5記載のポリケトン溶液。

【請求項7】 水溶液中の金属塩濃度が30~77重量%であることを特徴とする請求項6記載のポリケトン溶液。

【請求項8】 水溶液が亜鉛塩、カルシウム塩、リチウム塩、チオシアノ酸塩、鉄塩以外に、更に50°Cの水に1重量%以上溶解する金属塩を0.1~60重量%の範囲で含有することを特徴とする請求項6又は7記載のポリケトン溶液。

【請求項9】 ポリケトン溶液中のポリケトン濃度が1~40重量%であることを特徴とする請求項4~8のいずれかに記載のポリケトン溶液。

【請求項10】 相分離温度よりも高い温度にある請求項4~9のいずれかに記載のポリケトン溶液を相分離温度よりも低い温度の凝固浴に押し出して纖維状物を形成させ、該纖維状物から溶剤の一部又は全部を除去し、延伸した後、巻取することを特徴とするポリケトン纖維の製造方法。

【請求項11】 相分離温度よりも高い温度にある請求項4~9のいずれかに記載のポリケトン溶液を相分離温度よりも低い温度の浴に押し出して纖維状物を形成させた後、凝固ドラフト0.2~2で引き上げ、続いて得られた纖維状物を水洗浄して該塩を実質的に除去し、乾燥ドラフト0.5~1.5で乾燥し、延伸した後、巻取することを特徴とするポリケトン纖維の製造方法。

【請求項12】 延伸終了時点と巻取りの間の張力を0.005~0.5cN/dtexで巻き取ることを特徴とする請求項10又は11記載のポリケトン纖維の製造方法。

【請求項13】 延伸終了時点と巻取りの間の張力を0.005~0.5cN/dtex、温度を100~280°Cで巻き取ることを特徴とする請求項10

又は12記載のポリケトン繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高強度、高弾性率であって、かつ耐熱性、寸法安定性、耐疲労性、加工性に優れたポリケトン繊維と、該ポリケトン繊維を生産性よく製造することが可能なポリケトン繊維の製造方法に関する。更に詳しくは、タイヤコード、ベルト、ホース、ロープ等の高度の耐疲労性が要求される分野へも応用可能なポリケトン繊維とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一酸化炭素とエチレン、プロピレンのようなオレフィンとをパラジウムやニッケルなどといった遷移金属錯体を触媒として用いて重合させることにより、一酸化炭素と該オレフィンが実質完全に交互共重合したポリケトンが得られることが知られている（工業材料、12月号、第5ページ、1997年）。ポリケトンを産業資材用繊維として応用する検討が多くの研究者によってなされ、高強度、高弾性率、高温での寸法安定性、接着性、耐クリープ特性を生かして、撚糸コードという形態にしてからタイヤコード、ベルト等の補強繊維として使用する複合材料用繊維への応用が期待されている。

ポリケトンは溶融すると熱架橋しやすいので、繊維化する場合、湿式紡糸を適用することが好ましい。特に、高度な力学物性を発現できるという観点から実質的に一酸化炭素とエチレンのみからなるポリケトン（ポリ（1-オキソトリメチレン）、実質的に式（1）の繰り返し単位からのみ構成されるポリケトン）は熱架橋しやすいために溶融紡糸は極めて困難であり、実質的に湿式紡糸でしか得ることができない。

【0003】

ポリケトンを湿式紡糸する場合、用いる溶媒としてはヘキサフルオロイソプロパノールやm-クレゾール、レゾルシン／水といったフェノール系溶剤、レゾルシン／カーボネートといった有機溶剤が知られている（特開平2-112413

号公報、特開平4-228613号公報、特表平7-508317号公報）。しかししながら、これらの溶剤を用いた湿式紡糸による纖維はフィブリル化しやすく、耐疲労性、加工性が産業資材の使用するのには不十分である。また、これらの溶剤は毒性、可燃性が高く、工業的に紡糸設備を作るのにはその対策が膨大になるという欠点がある。

【0004】

また、特定濃度の塩化亜鉛、臭化亜鉛等のハロゲン化亜鉛又は臭化リチウム、ヨウ化リチウム、チオシアン酸リチウム等のリチウム塩の水溶液にポリケトンを溶解したポリケトン溶液を用いた紡糸方法が提案されている（国際公開（WO）99/18143号パンフレット、米国特許第5955019号明細書）。これらの水溶液は、比較的安価で毒性も少なく非可燃性でありポリケトンの溶剤としては優れたものである。また、これらの文献では実験室的にモノフィラメントで1.5 GPaという強度が達成されている。しかしながら、本発明者らが追試したところ、強度、弾性率等の纖維の力学物性が不十分であり、耐疲労性、加工性が産業資材として使用するには不十分であることがわかった。

【0005】

特に、タイヤコード、ベルト、ホース、ロープ等の高度の耐疲労性が要求される分野への応用はできなかった。また、これら溶剤を用いて産業資材用に必要なマルチフィラメントとしての形態では、17.6 cN/dtex (20 g/d)以上の高強度、高弾性率の達成は困難であった。20 g/dの強度を超える纖維はスーパー纖維と呼ばれているものであるが、この溶剤ではスーパー纖維の領域まで力学物性を高めることはできなかった。また、毛羽や糸切れが少なく状態で安定に長期間紡糸を行うことは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

公知の紡糸方法で得られたポリケトン纖維の耐疲労性、加工性の不十分さの原因を検討した結果、従来のポリケトン纖維は纖維断面の表面部分は緻密であるが、中心部は疎であるスキンコア構造を有していた。また、纖維内部に小さな空隙があった。このように纖維内部が疎な構造では、高度な強度、弾性率を発現する

ことは困難であり、撓り、熱処理、織り編み等の加工工程や産業資材用として実際に使用される場面で掛かる圧縮や伸長の繰り返しに耐えきれず、強度や伸度の低下が起り疲労性や加工性が不十分となる。特に、タイヤコード、ベルト、ホース、ロープ等の高度の耐疲労性が要求される分野では、このような問題が顕著に現れる。

【0007】

上記の内部が疎な纖維構造は、凝固の段階で凝固浴液が纖維表面から浸透して纖維が固化するため（液一液相分離による凝固）、纖維表面と内部の凝固速度の違いによって起こることがその後の本発明者らの検討でわかった。

もし纖維の内部構造が均一で緻密な構造が達成されれば、耐疲労性、加工性に優れたポリケトン纖維が得られる可能性が高いが、従来そのような検討はほとんどなされていない。

本発明が解決しようとする課題は、高強度、高弾性率であって、かつ耐疲労性、加工性に優れた、特に産業資材用に適したポリケトン纖維と、該ポリケトン纖維を生産性よく製造するための方法の提供である。具体的には、纖維の内部構造が均一で緻密な構造のポリケトン纖維の提供である。

【0008】

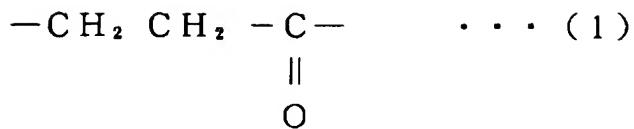
【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題を解決するための手段を鋭意検討した結果、凝固の段階で凝固浴液が纖維表面から浸透して纖維が固化する、液一液相分離による凝固ではなく、高温では1相であるが低温では2相であるポリケトン溶液を高温から相分離温度以下の低温の凝固浴へ吐出すると、ゲル化によって纖維内部まで緻密で均一な構造になることを見出し、更にその手法を突き詰めた結果、本発明に到達した。

【0009】

すなわち、本発明は主たる繰り返し単位が下記式（1）で示されるケトン単位から構成され、（a）～（e）を満たすことを特徴とするポリケトン纖維の提供である。

【化3】



- (a) 極限粘度が 0.5 d l / g 以上であること
- (b) 結晶配向度が 90% 以上であること
- (c) 密度が 1.300 g / cm³ 以上であること
- (d) 弹性率が 200 cN / dtex 以上であること
- (e) 150°Cにおける熱収縮率が -1 ~ 3 % であること

【0010】

本発明のポリケトン繊維を構成するポリケトンは、主たる繰り返し単位が上記の式(1)で示されるポリケトンである。全繰り返し単位の 15 モル%未満で式(1)以外の繰り返し単位、例えば下記の式(2)に示したもの等を含有してもよい。ただし、式(1)以外の繰り返し単位が増えると強度、弾性率、寸法安定性、耐熱性が低下するので、好ましくは式(1)の繰り返し単位は 97 モル%以上、好ましくは 99 モル%である。

【0011】

【化4】



式中、R はエチレン以外の 1 ~ 30 の有機基であり、例えば、プロピレン、ブチレン、1-フェニルエチレン等が例示される。これらの水素原子の一部または全部が、ハロゲン基、エステル基、アミド基、水酸基、エーテル基で置換してもよい。もちろん、R は 2 種以上であってもよく、例えば、プロピレンと 1-フェニルエチレンが混在していてもよい。高強度、高弾性率が達成可能で、高温での安定性が優れるという観点で全繰り返し単位の 98 モル%以上が上記の式(1)で示されるポリケトンであることが好ましく、最も好ましくは 100 モル%である。

また、これらのポリケトンには必要に応じて、酸化防止剤、ラジカル抑制剤、他のポリマー、艶消し剤、紫外線吸収剤、難燃剤、金属石鹼等の添加剤を含有していてもよい。

【0012】

本発明のポリケトン繊維の極限粘度は 0.5 d l/g 以上であることが必要である。極限粘度が 0.5 d l/g 未満では分子量が低すぎて高強度のポリケトン繊維を得ることが困難となるばかりか、凝固糸の物性（強度、伸度）が低くなるため紡糸時や乾燥時、延伸時に毛羽や糸切れ等の工程上のトラブルが多発する。一方、上限については特に制限はないが、極限粘度が 20 d l/g を超えるとポリマーの重合に時間、コストがかかるばかりか、均一な溶解が困難となり紡糸性や繊維物性にも悪影響が出る。このため、本発明に用いるポリケトンポリマーの極限粘度としては、好ましくは $1 \sim 20 \text{ d l/g}$ 、より好ましくは $2 \sim 10 \text{ d l/g}$ 、特に好ましくは $3 \sim 8 \text{ d l/g}$ であることが望ましい。

【0013】

本発明のポリケトン繊維の結晶配向度は、90%以上であることが必要である。結晶配向度が90%未満の場合、分子鎖の配向が不十分で十分な強度、弾性率、寸法安定性を有する繊維が得られない。好ましくは95%以上、より好ましくは97%以上である。

本発明のポリケトン繊維の密度は、 1.300 g/cm^3 以上であることが必要である。 1.300 g/cm^3 未満では繊維中に空隙があったり、スキンコア構造が進行しており、緻密性に欠けるので、耐疲労性が悪い。好ましくは、 1.310 g/cm^3 以上、更に好ましくは、 1.320 g/cm^3 以上である。

【0014】

本発明のポリケトン繊維の弾性率としては、産業資材、とりわけ、タイヤコード、ベルト、ホース、ロープ、テンションメンバー等の剛性が必要とする用途の性能発現の観点から 200 cN/dtex 以上が必要であり、より好ましくは 250 cN/dtex 以上、更に好ましくは 300 cN/dtex 以上であり、最も好ましくは 400 cN/dtex 以上である。

本発明のポリケトン繊維は、 150°C における熱収縮率が $-1 \sim 3\%$ であるこ

とが必要である。熱収縮率が3%を超えて高いと加工時や使用時の製品の寸法変化が大きくなり製品品位や品質の低下が起こる。一方、熱収縮率が-1%未満(伸長する)場合にも同様の問題が発生する。好ましくは、150°Cにおける熱収縮率が-1~1.5%、より好ましくは0~1.5%以下、特に好ましくは0~1%である。

【0015】

本発明のポリケトン繊維の最大熱収縮応力が0.01~0.7cN/dtexであることが好ましい。熱収縮応力は高すぎると巻き取り時に巻きしまりが起こり巻き取り機からパッケージを抜き取ることが困難となったり、加工時や使用時に熱を受けた際に収縮して製品形態に歪みが生じたり、場合によっては変形によって製品性能が著しく低下する問題が起こる。一方、最大熱収縮応力が0.01cN/dtex未満の場合、加工時に熱セットによる形態固定を行うことができず、製品に成形した際に緩みが発生しやすくなるという問題がある。このため、最大熱収縮応力として好ましくは0.01~0.6cN/dtex、より好ましくは0.02~0.5cN/dtex、特に好ましくは0.03~0.3cN/dtexである。

【0016】

本発明のポリケトン繊維中に含まれるPd、Zn元素量の和が繊維重量対比50ppm以下であることが好ましい。ポリケトン繊維中には重合触媒や溶剤に由来する金属残渣が種々存在するが、特にPdとZnは強度、弾性率の発現、耐疲労性や耐熱性に悪影響を及ぼすので、その総和を減らすことが好ましい。好ましくは30ppm以下、更に好ましくは10ppm以下である。

本発明のポリケトン繊維の強度としては、産業資材としての性能発現の観点から7cN/dtex以上、より好ましくは14cN/dtex以上、更に好ましくは17cN/dtex以上であり、本発明の製造方法を用いればいわゆるスーパー繊維の強度(20g/d、すなわち17.6cN/dtex以上)を発現することも可能である。

【0017】

本発明のポリケトン繊維の纖度は特に制限はないが、通常単糸纖度は0.01

～10 d t e x が好ましい。特に本発明を用いれば単糸纖度が太くなつても纖維内部が均質なので物性の低下が小さい。高度の力学物性が保持できる観点から、0.5～6 d t e x が好ましい。また、総纖度は特に制限はないが、通常は5～30000 d t e x、特に産業資材用としては100～5000 d t e x が好ましい。

本発明のポリケトン纖維において、纖維表面又は／及び纖維内部に、高温環境化での物性低下抑制、乾燥・熱延伸時の物性低下を抑制するためにヒンダードフェノール化合物の少なくとも1種を0.0001～10重量%付着又は／及び含有することは好ましい。

【0018】

以下、本発明のポリケトン纖維の製造方法を説明する。

本発明のポリケトン纖維は、分子量分散度が4以下、Pd量が50 ppm以下である、主たる繰り返し単位が構造式（1）で示されるポリケトン溶液であって、0～150℃の温度範囲に相分離温度を有するポリケトン溶液を湿式紡糸して製造することができる。より具体的には、相分離温度よりも高い温度にある上記ポリケトン溶液を相分離温度よりも低い温度の凝固浴に押し出して纖維状物を形成させ、該纖維状物から溶剤の一部又は全部を除去し、延伸した後、巻取して製造することができる。

【0019】

まず初めに紡糸に用いるポリケトン（以下、原料ポリケトンと称する）について説明する。

原料ポリケトンの化学構造は、本発明のポリケトン纖維を構成するポリケトンと同一である。

原料ポリケトンの極限粘度は、強度発現の観点から1 d l/g以上が好ましく、特に好ましくは延伸性との兼ね合いから2～20 d l/g以上、更に好ましくは4～20 d l/g、最も好ましくは4～10 d l/gである。

【0020】

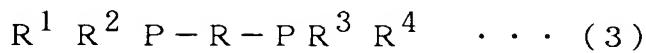
原料ポリケトンの分子量分散度は1～4であることが必要である。4より大きいと溶液状態から相分離温度を下回る温度に急冷してもゲル状態になる時間が長

くなり、その結果部分的に凝固液による相分離が生じるために、纖維内部の構造が十分に均一になりにくくなり、強度や弾性率、耐疲労性が十分に高くならない。好ましくは1~3であり、更に好ましくは1~2である。

原料ポリケトン中に含まれるPd元素量は、纖維重量対比50ppm以下が必要である。50ppmを越えると、ポリケトン溶液の熱安定性が低下する。好ましくは30ppm以下、更に好ましくは10ppm以下である。

【0021】

本発明のポリケトン纖維の原料となるポリケトンの製造方法については、公知の方法をそのまま、あるいは修正して用いることができる。例えば、一酸化炭素とエチレンやプロピレン等のオレフィンを、パラジウム、ニッケル、コバルト等の第VIII族遷移金属化合物、下記式(3)で示されるリン系二座配位子及び、pKaが4以下の酸のアニオンからなる触媒下で重合させて、本発明に用いるポリケトンは合成することができる。



(ここで、R¹、R²、R³、R⁴は異種又は同種の炭素数1~30の有機基であり、Rは炭素数2~5の有機基である。)

【0022】

第VIII族遷移金属化合物としては、パラジウム、ニッケル、コバルト等が挙げられるが、重合活性の観点から特に好ましくはパラジウムである。触媒としてはカルボン酸塩、特に酢酸塩として用いるのが好ましい。また、式(3)のリン系2座配位子については、R¹、R²、R³、R⁴が、R¹、R²、R³、R⁴の少なくとも1つが、フェニル基に結合しているリン元素に対してオルトの位置にある1つ以上のアルコキシ基を含むフェニル基であることが好ましい。もし無置換のフェニル基を用いると、分子量分布が広くなる場合がある。また、2つのリン原子を結ぶRは、トリメチレン基が好ましい。pKaが4以下の酸としては、硫酸、トリフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

【0023】

重合は、メタノール、エタノールのような低級アルコール中に、パラジウム、

ニッケル、コバルト等の第VIII族遷移金属化合物、式(3)で示されるリン系二座配位子及び、 pK_a が4以下の酸のアニオンからなる触媒を添加し、この溶液に一酸化炭素とオレフィンを導入させて重合を行う。一酸化炭素とオレフィンのモル比は、5:1~1:2が好ましい。触媒用いる第VIII族遷移化合物は、重合に用いるオレフィン1モル当たり、 $10^{-8} \sim 0.1$ モル量相当の金属元素量にすることが触媒活性の観点から好ましい。

【0024】

とりわけ、得られるポリケトン量のパラジウムがポリケトン中に50 ppm以下しか含有されないように、仕込みの第VIII族遷移金属化合物を設定することが本発明の目的を達成するためには好ましい。また、式(3)で示されるリン系二座配位子は、第VIII族遷移金属化合物1モル当たり0.1~20モル、好ましくは1~3モル使用することが重合活性の観点から好ましい。また、 pK_a が4以下の酸は、第VIII遷移族金属化合物1グラム原子当たり0.01~150当量が好ましく、特に好ましくは1~50当量である。また、重合は、60~120℃、圧力は4~10 MPaでことが好ましい。重合温度が60℃未満であったり、120℃を越したりすると分子量分布が本発明の範囲をはずれる場合がある。また、重合中の触媒活性を維持するために、また、得られたポリケトンの耐熱性を高くするために、1,4-ベンゾキノン、1,4-ナフトキノン等のキノンを触媒金属元素のモル数に対して、0.1~500倍添加してもよい。

【0025】

得られたポリケトンは、濾過した後、触媒、キノン等を洗い流すために、洗浄を行った後、乾燥しポリケトンを単離する。

また、ポリケトンは、上記で示した触媒を、ポリマー、無機粉体等に担持させ、いわゆる気相重合を行ってもよく、ポリケトンに触媒が残りにくいのでむしろ好ましい方法である。

【0026】

こうして得られたポリケトンは元素分析等を行い、ポリケトン中に含まれるパラジウム元素量を測定し、その含有量が50 ppm以下であればそのまま後述する紡糸工程へ供することができる。しかしながら、その含有量が50 ppmを越

える場合、ポリケトン中に含まれるパラジウム量を低減する操作を行うことが推奨される。これらの金属量を低減する方法としては、特に制限はないが、例えば得られたポリケトンを、溶剤を用いて1～20回繰り返し洗浄し、パラジウム量を50 ppm以下にする方法、その他の方法としては溶剤中にポリケトンを分散させ一酸化炭素やリン系配位子を導入して、金属カルボニル錯体や金属リン錯体を生成させ、金属を溶出させる方法等が挙げられる。

【0027】

溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、2, 4-ペンタンジオン等のケトン、ペンタン、ヘキサン、石油エーテル等の炭化水素等が挙げられる。洗浄温度の制限は特にないが、例えば0～80℃であり、洗浄時間も制限はないが、例えば一回当たり10秒～1時間である。こうして洗浄操作を行って、再度パラジウム量を測定し、その含有量が50 ppm以下であれば、紡糸工程へ供することができる。このような洗浄工程は分子量分布を低くするためにも有効な方法である。

【0028】

本発明のポリケトン溶液は0～150℃の温度範囲に相分離温度が存在することが必要である。このように0～150℃の範囲で相分離温度を有するポリケトン溶液を紡口から押出し、相分離温度以下にした凝固浴で凝固すると、吐出したポリケトン溶液は直ちに纖維内部までゲル化し緻密でかつ均質な構造を取る。このゲル状纖維から溶剤を除去し、延伸すると、緻密でかつ均質な延伸糸となり、高強度、高弾性率でかつ耐疲労性、寸法安定性に優れた纖維となる。

【0029】

ここで、相分離温度とは、実質的に均一に溶解したポリケトン溶液を徐々に冷却したとき、溶剤にポリケトンが溶けなくなって溶液が不均一な状態になり始める温度のことである。この不均一な状態は光の透過性で判断することが可能である。溶液が不均一になると光の散乱が増加するため、直線的に透過する光の量が実質的に均一に溶解したポリケトン溶液よりも小さくなる。本発明では、実質的に均一に溶解されたポリケトン溶液（このときの溶液における光の透過度をT1

とする)を1時間に10℃のスピードで徐々に冷却したとき(このときの溶液における光の透過度をT2とする)に、光の透過度の減少率が10%となった時の温度を相分離温度と定義する。尚、光の透過度は、波長が632.8nmのレーザー光を光源に用いて測定した。また、光の透過度の減少率は以下の式で定義される値である。

$$\text{光の透過度の減少率 (\%)} = [(T_1 - T_2) / T_1] \times 100$$

【0030】

相分離温度が150℃より高い場合、ポリケトン溶液の作成時にポリマーが化学架橋や分解を起こすことにより、ポリケトン繊維の物性を低下させる場合がある。また、0℃以下では、紡糸工程において、ゲル化するスピードが遅くなり紡糸が実質的に不可能になる。これらの観点から、相分離温度は、20~120℃が好ましく、更に好ましくは30~100℃ある。

【0031】

本発明に用いるポリケトン溶液の溶媒は、無機溶剤であっても、有機溶剤であっても特に制限はないが、亜鉛塩、カルシウム塩、リチウム塩、チオシアノ酸塩、鉄塩の中から選ばれた少なくとも1種の溶液であることが好ましい。具体的に亜鉛塩としては、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、亜塩素酸亜鉛、チオシアノ酸亜鉛等が挙げられ、カルシウム塩としては、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化カルシウム等が挙げられ、チオシアノ酸塩としては、チオシアノ酸亜鉛、チオシアノ酸アルミニウム、チオシアノ酸アンモニウム、チオシアノ酸カルシウム、チオシアノ酸カリウム、チオシアノ酸マグネシウム、チオシアノ酸ナトリウム、チオシアノ酸バリウム等が挙げられ、リチウム塩としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、チオシアノ酸リチウム等が挙げられ、鉄塩としては、臭化鉄、ヨウ化鉄、塩化鉄等が挙げられる。これらの塩の内、ポリケトンの溶解性、溶媒のコスト、溶液の安定性の点で塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛等のハロゲン化亜鉛、臭化カルシウム、臭化リチウム、臭化鉄、チオシアノ酸カルシウムから選ばれた少なくとも1種を使用することが好ましい。

【0032】

また、相分離温度を高くしたり、低くしたりするための制御、溶解性の向上、溶液粘度の低下、ポリケトン溶液の安定性のために、上記の2種以上の塩を混合することは特に好ましく、同じ目的のために上記以外の50℃の溶剤に1重量%以上溶解する塩を含有させてもよい。ここで、上記以外の50℃の溶剤に1重量%以上溶解する塩は特に制限はなく、ハロゲン化塩、硫酸塩、リン酸塩、硝酸塩等の無機塩、酢酸塩、ぎ酸塩、スルホン酸塩等の有機金属塩のいずれでもよい。具体例としては、塩化ナトリウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、臭化ナトリウム、臭化バリウム、臭化マグネシウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化バリウム等の金属塩が挙げられ、塩化トリアルキルホスホニウム、臭化トリアルキルホスホニウム等の有機塩を用いてもよい。

【0033】

塩を溶解する溶媒としては、水、メタノール、エタノール、ベンジルアルコール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドを用いることができる。これらの溶媒は必要に応じて2種以上を混合して使用してもよい。ポリケトンの溶解性の観点から水、メタノールが好ましく、特に好ましくは不燃、無毒、安価であることから水を用いることである。

これらの塩の水溶液に用いる水については、工業的に用いることが可能なものであれば特に制限はなく、飲料水、河川水、イオン交換処理水等任意のものが使用できる。更に、該塩水溶液のポリケトンを溶解する能力を阻害しない範囲、通常は水の30重量%以内で、メタノール、エタノール、エチレングリコール、アセトン、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の有機溶剤を含有させてもよい。

【0034】

本発明のポリケトン溶液を構成する塩を含有するポリケトン溶媒中の亜鉛塩、カルシウム塩、チオシアン酸塩、リチウム塩、鉄塩の中から選ばれた少なくとも1種の塩濃度は、30～77重量%であることが好ましい。30重量%より低い塩濃度では、紡糸工程において、浴中から引き上げたときの纖維状物がもろく切

断しやすくなる傾向がある。また、77重量%より高い塩濃度では凝固浴中でゲル化する速度が遅くなり、凝固浴中から引き上げるときに切断しやすくなる傾向がある。更に好ましくは40～77重量%であり、50～70重量%が最も好ましい。尚、ここでいう塩濃度は、以下の式で定義される値である。

塩濃度（重量%）＝

$$[\text{塩の重量} / (\text{塩の重量} + \text{塩を溶解する溶媒の重量})] \times 100$$

ここで、塩を溶解する溶媒の重量は、上記で説明した水、メタノール等の重量であり、ポリケトンの重量は含まれない。

【0035】

特に、塩化亜鉛等のハロゲン化亜鉛水溶液を用いる場合、1種以上のハロゲン化アルカリ金属塩またはハロゲン化アルカリ土類金属塩を添加すると、高温で溶解するときのポリマーの着色を低減させたり、紡糸工程においてポリマー溶液をゲル化させる速度が速くなり、紡糸速度を高めるられる点で好ましい。ハロゲン化アルカリ金属塩、ハロゲン化アルカリ土類金属塩としては、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化バリウム、臭化ナトリウム、臭化カルシウム、臭化リチウム、臭化バリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化バリウム等が挙げられるが、特に塩化ナトリウム、塩化カルシウムが好ましい。また、溶解時の安定性を高めたり、紡糸性を向上させる観点からハロゲン化亜鉛とハロゲン化アルカリ金属塩またはハロゲン化アルカリ土類金属塩との比は95/5～20/80が好ましく、更に好ましくは90/10～30/70であり、最も好ましくは80/20～40/60である。

【0036】

また、本発明のポリケトン溶液中のポリマー濃度は1～40重量%であることが好ましい。ポリマー濃度が1重量%未満では濃度が低すぎて、紡糸工程において、ポリマー溶液をゲル化させて纖維状に形成することが困難になる欠点を有する他、纖維の製造コストが高くなりすぎる欠点を有する。また、40重量%を越えるともはやポリマーが溶剤に溶解しなくなる。溶解性、紡糸のしやすさ、纖維の製造コストの観点から、好ましくは1～30重量%、更に好ましくは3～20重量%である。尚、ここでいうポリマー濃度は、以下の式で定義される値である

。

ポリマー濃度（重量%）＝

[ポリマーの重量／（ポリマーの重量+ポリケトン溶媒の重量）] × 100

【0037】

0～150℃の温範囲に相分離温度を持つようなポリケトン溶液は、溶媒中の塩や溶剤の濃度を調整することにより達成可能である。上記の相分離温度の範囲は、ポリケトンのモノマー組成、極限粘度、溶解するポリケトンの濃度、溶剤として使用する塩の種類、溶剤等により異なる。塩濃度を決定する手順は以下のように行う。ポリケトンを溶剤に所定量混合し、実質的に均一で透明なポリケトン溶液となるまで温度を上昇させ攪拌溶解する。その後、1時間に10℃の速度で徐々に冷却し、相分離温度を測定する。このときの相分離温度が目標値より高いときは溶剤の塩濃度を増加させ、低いときは塩濃度を減少させる。このような操作を繰り返すことにより、目標の相分離温度を有するポリケトン溶液が決定される。

【0038】

例えば、相分離温度と塩濃度の関係は、分子量分散度が2.3で極限粘度が5.0 d l/gのポリ(1-オキソトリメチレン)で、溶解するポリケトンの濃度が5～15重量%、塩が塩化亜鉛である場合、相分離温度が0～150℃の範囲であるポリケトン溶液を得るための塩濃度の範囲は60～68重量%となる。また、溶媒がハロゲン化亜鉛とハロゲン化アルカリ金属塩又は/及びハロゲン化アルカリ土類金属塩を含む水溶液である場合、ハロゲン化亜鉛とハロゲン化アルカリ金属塩又は/及びハロゲン化アルカリ土類金属塩の混合比によっても相分離温度は変化する。例えば、分子量分散度が2で極限粘度が5.0 d l/gのポリ(1-オキソトリメチレン)で、溶解するポリケトンの濃度が5～15重量%の条件において、塩が塩化亜鉛と塩化カルシウムで、塩化亜鉛と塩化カルシウムの重量比が55/45～45/55の時は、相分離温度が0～150℃の範囲であるポリケトン溶液を得るための塩濃度の範囲は55～67重量%となり、塩が塩化亜鉛と塩化ナトリウムで、塩化亜鉛と塩化ナトリウムの重量比が95/5～75/25のときは、相分離温度が0～150℃の範囲であるポリケトン溶液を得る

ための塩濃度の範囲は65～70重量%となる。

【0039】

以上述べてきたポリケトン溶液の種類、組成のうち、高強度、高弾性率の発現、良好な耐疲労性、寸法安定性を高度に達成できる観点で、最も好ましい組み合わせは以下の2種類である。すなわち、その一つは塩化カルシウムと塩化亜鉛の複合塩からなる水溶液（金属塩の重量比が56/44～71/29、金属塩水溶液の塩濃度は59～64重量%）であり、更に好ましくは、その重量比が61/39～68/32（塩化カルシウム/塩化亜鉛）で、塩濃度が60～63重量%である。そしてもう一つは塩化リチウム、塩化カルシウムと塩化亜鉛の複合塩からなる水溶液であり、例えば塩化亜鉛の重量比率を35重量%と固定すると、その金属塩の重量比は6/59/35～33/32/35、金属塩水溶液の塩濃度は58～64重量%であり、更に好ましくは、その重量比が12/53/35～24/41/35で、塩濃度が60～63重量%である。

【0040】

本発明のポリマー溶液の製造方法としては特に制限はないが、以下好ましい例を挙げて説明する。

溶解機にポリケトン及び溶媒を入れ、相分離温度より高い温度、好ましくは相分離温度よりも30℃以上高い温度で攪拌する事により実質的に均一なポリケトン溶液を得ることが可能である。ただし、攪拌する温度が200℃より高くなるとポリマーの変性が起こる場合があり、200℃以下であることが好ましく、更に好ましくは120℃以下である。また、脱泡は、減圧下または大気圧下で放置すれば可能であるが、ポリケトン溶液の粘度が高い場合には、多くの時間がかかる欠点がある。その場合は、以下の方法を用いることが好ましい。

【0041】

相分離温度より低い温度、好ましくは相分離温度より30℃以上低い温度でポリケトンと溶剤を混合し、攪拌しながら減圧する。溶解の進行が遅いために粘度の上昇が抑えられ脱泡が容易となる。ただし、混合攪拌しながら減圧する温度が-50℃以下となるとかえって粘度が高くなる場合があり、-50℃より高い温度であることが好ましい。これを空気の進入を抑制しながら前述と同様に相分離

温度より高い温度で攪拌することにより、気泡が無く実質的に均一なポリケトン溶液が得られる。また、溶解機にポリケトンを入れ、100 torr以下、好ましくは10 torr以下、更に好ましくは1 torr以下とした後、脱泡した溶剤を注入し、空気の混入を抑制して前述のように相分離温度より高い温度で攪拌することにより、気泡が無く実質的に均一なポリケトン溶液が得られる。この方法を用いると、更に高粘度ポリケトン溶液での脱泡が可能となる。

【0042】

溶解機としては、1軸又は2軸の攪拌翼を有して攪拌効率に優れた公知のものが適用できる。1軸攪拌の溶解機としては、スパイラルや二重スパイラル翼を有したものが適している。2軸攪拌のバッチ式溶解機としては、例えば、自転と公転を有するフックを攪拌翼とするプラネタリーミキサー、双腕型ニーダーやバンバリーミキサーが適用され、連続溶解機としては、例えば、スクリュー押出機やコニーダーが適用される。いずれの溶解機も密閉度が高い仕様であることが好ましい。

こうして得られたポリケトン溶液を必要に応じてフィルターで濾過し、ごみ、未溶解ポリマー、触媒残渣等を除去する。また、必要に応じて、ポリケトン溶液に酸化防止剤、耐光安定剤、艶消し剤等を添加してもよい。

【0043】

以下、得られたポリケトン溶液を紡糸方法について説明する。

本発明のポリケトン溶液を紡口口金から押し出すときの温度は、相分離温度よりも高いことが必要である。相分離温度以下ではポリケトン溶液が不均一となり、糸切れや紡口詰まりが発生する。更に、押し出しの長期安定性を考慮すれば相分離温度よりも20℃以上高い温度で押し出すことが好ましい。ただし、180℃より高くなるとポリマーの変性により押し出しが不安定となる場合があり、押し出し温度は180℃以下であることが好ましい。また、ポリケトン溶液を紡口口金から凝固浴へ押し出す方法としては、押し出し時のポリケトン溶液の温度と凝固浴の温度の差が大きいときは、紡口を空气中に置いて紡口口金から出た纖維状物が空気相を経て浴に入る方法、いわゆるエアギャップ法が好ましい。

【0044】

凝固浴液の温度は、相分離温度よりも低いことが必要である。相分離温度より低い温度の凝固浴液に押し出されたポリケトン溶液は、全体的にあるいは部分的にゲル化した纖維状物を形成する。このゲル化纖維状物は、加温していくと再び溶液となる、すなわち熱可逆ゲルとなる点で特徴づけられる。このようなゲル化纖維状物を介することにより、延伸時における欠陥の発生が抑えられ、結果的に高強度を発現することが可能となる。凝固浴液の温度は、ゲル化纖維状物を形成する速度が速まり、紡糸速度の高速化を可能にするという点で、相分離温度より5~70℃低いことが好ましく、更に好ましくは20~45℃である。凝固浴液の温度が-10℃より低い温度では纖維内部が均質になりにくくなることと冷却コストの点から、凝固浴の温度は-5℃以上が好ましい。

【0045】

凝固浴液は、使用する温度において液体であればポリケトン溶液への溶解性が低いものでも、溶解性が高いものでもかまわない。溶解性が低いものとして、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、トルエン、エチルベンゼン、デカリン等の炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

【0046】

これらを凝固浴液に使用した場合、ポリケトン溶液への溶解性が低いために、ゲル化纖維状物から溶剤の浴中への拡散はほとんどない。したがって、凝固浴外へ引き上げられた纖維状物は押し出したポリケトン溶液とほぼ同じ組成であり、加温することにより再び溶液となる。溶解性の高いものとしては、メタノール、アセトン、酢酸、アセトニトリル、ピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の水への溶解性が高い有機溶剤、以上の有機溶剤を混合した水溶液、硫酸、塩酸、リン酸、金属塩等の無機物を溶解した水溶液、水等が挙げられる。

【0047】

これらを凝固浴液に使用した場合、溶剤との親和性が高いために、ゲル化纖維

状物から溶媒が凝固浴液中へ拡散する。したがって、凝固浴外へ引き上げられた纖維状物は溶剤の一部または全部が除去されており、加温することにより再び溶液となる場合と部分的に溶液にならない場合がある。凝固浴外へ引き上げた纖維状物の強度が強く、紡糸の高速化が可能な点で溶剤との溶解性が高い方が好ましく、同じ観点で水が30重量%以上含まれた水溶液であることが更に好ましい。また、溶剤の回収コストを下げる点で、ポリケトンの溶媒に用いた塩を含む溶液であって、その塩の濃度がポリケトンを溶解しない低濃度の塩溶液であることが最も好ましい。

【0048】

尚、高強度、高弾性率が達成できる観点から吐出速度と凝固浴外へ引き上げる速度の比、すなわち凝固ドラフトが0.2~2であることが好ましい。凝固浴中に形成されたゲル化纖維状物のラメラ晶の向き、分子鎖の絡み合いや緻密性が凝固ドラフトにより異なり、後の熱延伸性に適正なゲル構造があるためと考えられる。特に好ましくは凝固ドラフトが0.5~1.5であり、0.8~1.2が更に好ましい。尚、凝固ドラフトは以下の式で計算される値である。

凝固ドラフト

$$= \text{吐出線速度 (m/分)} / \text{凝固浴外へ引き上げる速度 (m/分)}$$

【0049】

凝固浴外へ引き上げられた纖維状物は、溶剤の一部または全部を除去するため洗浄剤で洗浄する必要がある。また、凝固浴外へ引き上げられた纖維状物がすでに溶剤の一部が除去されている場合は、必要に応じて残留した金属塩等を除去するために洗浄剤で洗浄することができる。洗浄剤としては、水または塩酸、硫酸、リン酸等を含んだpHが4以下の水溶液を用いることができる。洗浄剤の温度は制限はないが、40°C以上が好ましく、更に好ましくは50~95°Cである。洗浄方法としては、洗浄剤の入った浴中に糸をくぐらせる方法や、糸の上又はノ及び下から洗浄剤を吹きかける方法等があり、もちろんこれらの方法を組み合わせてもよい。

【0050】

こうして溶剤の一部または全部を除去された纖維状物は、加熱して、好ましく

は50℃以上の温度で乾燥して水分の一部又は全部を除くことが好ましい。乾燥方法としては、延伸しながら、定長で、あるいは、収縮させながら乾燥してもよい。乾燥時の温度としては、目標とする乾燥程度により、任意に設定できるが、通常50～250℃であり、好ましくは、100～200℃である。乾燥するための装置としては、トンネル型乾燥機、ロール加熱機、ネットプロセス型乾燥機等、公知の設備でよい。

【0051】

尚、高強度、高弾性率が達成できる観点から乾燥時の乾燥ドラフトを0.5～1.5とすることが好ましい。乾燥時に形成または成長する結晶形、結晶の量、サイズや配向性が乾燥ドラフトの違いにより異なり、後の熱延伸性に影響するためと考えられる。乾燥ドラフトは、0.7～1.3が好ましく、0.7～1.2が更に好ましい。乾燥ドラフトとは、乾燥機の入口と出口の糸速の比であり、以下の式で計算される値である。

乾燥ドラフト

=乾燥機の出口の糸速（m／分）／乾燥機の入口の糸速（m／分）

【0052】

ポリケトン繊維の延伸法としては糸を100℃よりも高い温度に加熱して引き伸ばす熱延伸法が好ましく、一段あるいは二段以上の多段にて延伸する。加熱延伸方法としては、加熱したロール上やプレート上、あるいは加熱気体中を走行させる方法や、走行糸にレーザーやマイクロ波、遠赤外線を照射する方法等從来公知の装置、方法をそのままあるいは改良して採用することができる。伝熱効率、糸温度の均一性の観点から加熱ロール、加熱プレート上での延伸が好ましく、ロールとプレートを併用した延伸法であってもよい。また、ロールやプレートの周囲を密閉し、密閉空間内に加熱気体を充填するとより温度が均一な延伸が可能となり好ましい。

【0053】

好ましい延伸温度範囲としては110～290℃、更に好ましくは、200℃～280℃の範囲である。また、多段延伸を行う場合には延伸倍率の増加に伴って延伸温度が徐々に高くなっていく昇温延伸が好ましい。具体的な昇温延伸の条

件としては例えば、1段目に220～250℃、2段目に250～260℃、3段目に260～265℃、4段目に265℃～融点というように延伸の状況に応じて適宜選択することができる。好ましい延伸倍率は総延伸倍率が5倍以上、より好ましくは10倍以上、特に好ましくは15倍以上である。

しかしながらこのように高い倍率、特に10倍以上の倍率まで引き伸ばされたポリケトン繊維は非常に高い残留応力を有しており、巻き取った際にはパッケージの巻きしまりを起こしたり、加工時や使用時に熱を受けた際に強い収縮応力を発生する。本発明者らは、このような高度の延伸を受けたポリケトン繊維の巻きしまりや熱収縮応力の発生を抑制するためには、ポリケトン繊維を0.005～0.5cN/dtexの張力下で、100～280℃で熱処理した後に巻き取る方法が好ましい。

【0054】

ポリケトン繊維を巻き取る時の張力が0.005cN/dtex未満の場合、処理時に糸のたるみが発生する問題、糸の品質がばらつく問題、パッケージのフォームが不良になる等の問題が生じることがある。一方、熱処理時の張力が0.5cN/dtexを超える場合、熱処理時に新たな残留応力が繊維内部に発生し巻き締まりや熱収縮応力が十分に抑制できない。好ましくは0.01～0.3cN/dtexの範囲である。

上記巻き取りにおいて、ポリケトン繊維を加熱する温度としては100～280℃の範囲であることが好ましい。100℃未満の場合、ポリケトン繊維の内部歪みを十分に緩和することができず、パッケージおよび製品糸の収縮応力の抑制が不十分となる。また、温度が280℃を超えると糸の融着が起こったり、強度低下が起こるなどして、高品質のポリケトン繊維を円滑に得ることが困難となる。このため、加熱温度としては好ましくは100～280℃、より好ましくは120～270℃、特に好ましくは150～250℃である。

【0055】

ポリケトン繊維を加熱する方法としては特に限定はされず、ロールやプレート等の加熱固体やシリコーンやエチレングリコール等の加熱液体、加熱空気や窒素等の加熱気体、遠赤外線や炭酸ガスレーザー等の従来公知の加熱方法をそのまま

、あるいは組み合わせて用いることができる。タイヤコード用纖維等の太纖度のマルチフィラメントを多量に処理する場合には、伝熱効率や各单糸温度の均一性の観点からホットロール上やホットプレート上等の固体表面上に纖維を走行せしめて加熱する方法が効率的であり、特にホットロール上で熱処理は接触抵抗が小さく纖維表面の擦過がないため好適に用いられる。

【0056】

延伸工程の前後で纖維のばらけによる纖維の毛羽抑制の観点から交絡処理を施してもよい。交絡数としては、1～100個／m、好ましくは1～10個／mである。

以上の紡糸工程において、纖維と延伸機との摩擦、静電気の発生を抑制し延伸を円滑にするために、乾燥から延伸の任意の段階で1ヶ所以上で仕上げ剤を付けることも好ましい方法である。

【0057】

【実施例】

本発明を、下記の実施例などにより更に詳しく説明するが、それらは本発明の範囲を限定するものではない。

実施例の説明中に用いられる各測定値の測定方法は、次の通りである。

(1) 極限粘度

極限粘度 [η] は、次の定義式に基づいて求めた。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (T - t) / (t \cdot C)$$

$$C \rightarrow 0$$

定義式中の t 及び T は、純度 98 % 以上のヘキサイソプロパノール及び該ヘキサフルオロイソプロパノールに溶解したポリケトンの希釀溶液の 25 °C での粘度管の通過時間である。また、 C は上記 100 ml 中のグラム単位による溶質重量値である。

【0058】

(2) 分子量分散度

ポリケトンを 0.01 N のトリフルオロ酢酸ナトリウムを含有するヘキサフルオロイソプロパノール溶液にポリケトンを濃度 0.01 wt % で溶解し、以下の

条件で測定を行った。

装置 : SHIMADZU LC-10 Advp

カラム：下記のカラムを①、②、③の順番で連結して使用。

① : Shodex GPC HFIP-G

② : Shodex HFIP-606M

③ : Shodex HFIP-606M

【0059】

カラム温度 : 40°C

移動相 : 0.01Nのトリフルオロ酢酸ナトリウムを含有するヘキサフルオロイソプロパノール溶液

流量 : 0.5 ml/分

検出器 : 示差屈折率

注入量 : 30 μl

また、標準試料として単分散分子量分布を有するポリメチルメタクリレート(PMMA)を用い、上記溶媒に濃度0.01wt%で溶解して同様の条件で測定し、得られる検量線からポリケトンのPMMA換算の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)を求め、Mw/Mnを分子量分布として求めた。

【0060】

(3) パラジウム元素量

高周波プラズマ発光分光分析により、公知の方法を用いて測定した。

(4) ポリケトン溶液の光の透過度

加温及び冷却の制御が可能なサンプルセルユニットが付属したレーザー式光散乱光度計LSD-101(日本科学エンジニアリング(株)社製)を用いて測定した。光源は波長が632.8 nmのHe-Neレーザーで、出力は15 mW、ビーム径は1.50 mm($1/e^2$ にて)である。

【0061】

(5) 結晶配向度

株式会社リガク製イメージングプレートX線回折装置RINT2000を用いて下記の条件で纖維の回折像を取り込んだ。

X線源 : Cu K α 線
 出力 : 40 KV、 152 mA
 カメラ長 : 94. 5 mm
 測定時間 : 3 分

得られた画像の $2\theta = 21^\circ$ 付近に観察される (110) 面を円周方向にスキャンして得られる強度分布の半値幅 H から下記式により算出した。

$$\text{結晶配向度 (\%)} = [(180 - H) / 180] \times 100$$

【0062】

(6) 密度

ポリケトン繊維の密度は、 JIS-L-1013 に準じて密度勾配管（重液：四塩化炭素、 軽液：n-ヘプタン）を用いて測定した。

(7) 繊維の強度、伸度、弾性率

繊維の強伸度は、 JIS-L-1013 に準じて測定した。

(8) 热収縮率

オーブン中で 150°C、 30 分の乾熱処理を行い、 前後の繊維長を、 繊維の総纖度 (dex) の 1/30 の荷重をかけて計測して下式により求めた。

$$\text{热収縮率 (\%)} = [(L_b - L_a) / L_b] \times 100$$

ただし式中、 L_b は熱処理前の繊維長、 L_a は熱処理後の繊維長である。

【0063】

(9) 最大热収縮応力

東洋精機製作所（株）社製 CORD-TESTER (Goodrich Tyre) を用いて、 下記の条件で一定変位下における繊維およびコードの熱収縮力特性を測定した。

Temperature Program : EXP モード

Θ_M : 250°C

T_1 : 3 分

初荷重 : 1/80 (cN/dex)

初期試料長 : 250 mm

計測された温度-収縮力カーブから最大の収縮力 F_{max} (cN) を読みとり、

F_{\max} を試料の纖度 (d tex) で除して最大収縮応力 σ_{\max} (cN/dtex) を求めた。

【0064】

(10) ベルトを用いた耐疲労性評価

得られたポリケトン纖維を合糸し、総纖度 1660 d tex とした。得られたポリケトン纖維を上撚、下撚共 390 T/m で合撚後、レゾルシン-ホルマリン-ラテックス液 (RFL 液) で処理し、RFL 処理コードとした。このコードを天然ゴム 70%、SBR 15%、カーボンブラック 15% 配合の未加硫ゴム中に 25 本/インチで上下 2 層に配列し、加硫を行い (加硫条件: 135°C、35 kg/cm²、40 分)、厚さ 8 mm のベルトを得た。

このベルトを用いて、JIS-L1017-2.1 (ファイアストン法) に従い、圧縮・曲げ疲労試験を行った (荷重: 50 kg、ベルト走向速度: 100 rpm、試験回数: 20000 回、圧縮率 85%)。試験後、圧縮側のコードを取り出し、疲労試験前のコードに対する強度保持率 (%) を耐疲労性の評価とした。

【0065】

【参考例 1】

55 リットルのオートクレーブにメタノール 1 リットルを加え、更に酢酸パラジウム 1.8 ミリモル、1,3-ビス(ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ)プロパン 2.2 ミリモル、トリフルオロ酢酸 3.6 ミリモルを予めアセトン 1 リットル中で攪拌し調整した触媒液を加えた。その後、一酸化炭素とエチレンを 1 : 1 モル含む混合ガスを充填し、5 MPa の圧力を維持するように連続的に、この混合ガスを追加しながら、80°C で 5 時間反応を行った。

反応後、圧力を解放し、得られた白色ポリマーを繰り返しメタノールで洗浄後、単離した。収量は、5.4 kg であった。得られたポリケトンは、核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル等の分析によりポリ(1-オキソトリメチレン) であった。また、その分子量分布は 3.0、極限粘度は 5.0、Pd 含有量は 30 ppm であった。

【0066】

【参考例2】

55リットルのオートクレーブにメタノール1リットルを加え、更に酢酸パラジウム2.0モル、1,3-ビス(ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ)プロパン2.4ミリモル、トリフルオロ酢酸40ミリモルを予めアセトン1リットル中で攪拌し調整した触媒液を加えた。その後、一酸化炭素とエチレンを1:1モル含む混合ガスを充填し、5MPaの圧力を維持するように連続的に、この混合ガスを追加しながら、55°Cで15時間反応を行った。

反応後、圧力を解放し、得られた白色ポリマーを繰り返しメタノールで洗浄後、単離した。収量は、3.9kgであった。得られたポリケトンは、核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル等の分析によりポリ(1-オキソトリメチレン)であった。また、その分子量分布は4.2、極限粘度は5.0、Pd含有量は52ppmであった。

【0067】

【実施例1】

塩濃度62重量%の塩化カルシウムと塩化亜鉛の混合塩(塩化カルシウム/塩化亜鉛の重量比は64.5/35.5)水溶液に、参考例1で得たポリケトンを7.5重量%となるように30°Cで混合し、10torrまで減圧した。泡の発生が無くなった後減圧のまま密閉し、これを85°Cで2時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た。このポリケトン溶液の相分離温度は、35°Cであった。得られたポリケトン溶液を20μmのフィルターを通過させた後、直径0.15mmの穴が50個ある紡口口金からプランジャー型押出機を用いて、80°C、5m/minの速度で押し出し、エアギャップ長10mmを通過させ、そのまま2°Cの水である凝固浴中を通した後、6m/minの速度でネルソンロールを用いて引き上げた(凝固ドラフト=1.2)。

【0068】

次いでそのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、更に1%の塩酸浴を通して6m/minの速度でネルソンロールを用いて引き上げた後、そのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、220°Cのホットプレート上を通して乾燥後、5.4m/minで巻き取った(乾燥ドラフト=0.9)。この繊維を225°C、24

0°C、250°C、257°Cで徐々に温度を高くしながら4段延伸を行った後、張力0.1N/dtexで巻取りポリケトン繊維を得た（表1）。この繊維の断面を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察したところ、スキンコア構造を示さず均質な構造であった。この繊維は、高強度、高弾性率であって、かつ耐熱性、寸法安定性、耐疲労性、加工性に優れていた。

また、この繊維中のPd含量は25ppm、Zn量は10ppmであった。

【0069】

【実施例2】

塩濃度62重量%の塩化カルシウムと塩化亜鉛の混合塩（塩化カルシウム／塩化亜鉛の重量比は64.5／35.5）水溶液に、分子量分布1.5、極限粘度7.0dl/g、Pd残量5ppmのポリ（1-オキソトリメチレン）を6.5重量%となるように30°Cで混合し、10torrまで減圧した。泡の発生が無くなった後減圧のまま密閉し、これを85°Cで2時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液（相分離温度は、30°Cである。）を得た。得られたポリケトン溶液を20μmのフィルターを通過させた後、直径0.15mmの穴が50個ある紡口口金からプランジャー型押出機を用いて、85°C、5m/minの速度で押し出し、エアギャップ長10mmを通過させ、そのまま2°Cの水である凝固浴中を通した後、5m/minの速度でネルソンロールを用いて引き上げた（凝固ドラフト=1.0）。

【0070】

次いでそのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、更に1%の塩酸浴を通して5m/minの速度でネルソンロールを用いて引き上げた後、そのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、220°Cのホットプレート上を通して乾燥後、5m/minで巻き取った（乾燥ドラフト=1.0）。この繊維を225°Cで7.5倍、240°Cで1.5倍、250°Cで1.4倍、257°Cで1.35倍の4段延伸（総熱延伸倍率=21.3）を行い、張力0.1cN/dtexで巻取りポリケトン繊維を得た（表1）。この繊維の断面を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察したところ、スキンコア構造を示さず均質な構造であった。この繊維は、高強度、高弾性率であって、かつ耐熱性、寸法安定性、耐疲労性、加工性に優れて

いた。また、この纖維中のPd含量は25ppm、Zn量は10ppmであった。

【0071】

【実施例3】

塩化カルシウム／塩化亜鉛の重量比を62／38とした以外は、実施例2と同じ条件で行い、ポリケトン纖維を得た。この時のポリケトン溶液の相分離温度は12°Cであった（表1）。この纖維の断面を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察したところ、スキンコア構造を示さず均質な構造であった。この纖維は、高強度、高弾性率であって、かつ耐熱性、寸法安定性、耐疲労性、加工性に優れていた。また、この纖維中のPd含量は25ppm、Zn量は10ppmであった。

【0072】

【実施例4】

凝固浴組成を10重量%の塩化カルシウムと塩化亜鉛の混合塩（塩化カルシウム／塩化亜鉛の重量比は64.5／35.5）水溶液とし、凝固浴の温度を-3°Cとした以外は、実施例2と同じ条件で行い、ポリケトン纖維を得た。この時のポリケトン溶液の相分離温度は30°Cであった（表1）。この纖維の断面を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察したところ、スキンコア構造を示さず均質な構造であった。この纖維は、高強度、高弾性率であって、かつ耐熱性、寸法安定性、耐疲労性、加工性に優れていた。また、この纖維中のPd含量は25ppm、Zn量は10ppmであった。

【0073】

【実施例5】

塩濃度62重量%の塩化カルシウム、塩化亜鉛と塩化リチウムの混合塩（塩化カルシウム／塩化亜鉛／塩化リチウムの重量比は48.4／35.5／16.1）水溶液に、参考例1で得たポリケトンを7.5重量%となるように30°Cで混合し、10torrまで減圧した。泡の発生が無くなった後減圧のまま密閉し、これを85°Cで2時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た。この時のポリケトン溶液の相分離温度は47°Cであった（表1）。得られたポリケトン溶液を20μmのフィルターを通過させた後、直径0.15mmの穴が5

0個ある紡口口金からプランジャー型押出機を用いて、80°C、5m/分の速度で押し出し、エアギャップ長10mmを通過させ、そのまま2°Cの水である凝固浴中を通した後、6m/分の速度でネルソンロールを用いて引き上げた（凝固ドラフト=1.2）。

【0074】

次いでそのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、更に1%の塩酸浴を通して6m/分の速度でネルソンロールを用いて引き上げた後、そのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、220°Cのホットプレート上を通して乾燥後、5.4m/分で巻き取った（乾燥ドラフト=0.9）。この纖維の断面を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察したところ、スキンコア構造を示さず均質な構造であった。この纖維は、高強度、高弾性率であって、かつ耐熱性、寸法安定性、耐疲労性、加工性に優れていた。また、この纖維中のPd含量は23ppm、Zn量は7ppmであった。

【0075】

【実施例6】

塩濃度6.2重量%の塩化カルシウム、塩化亜鉛とチオシアノ酸カルシウムの混合塩（塩化カルシウム/塩化亜鉛/チオシアノ酸カルシウムの重量比は61.3/35.5/3.2）水溶液に、参考例1で得たポリケトンを7.5重量%となるように30°Cで混合し、10torrまで減圧した。泡の発生が無くなった後減圧のまま密閉し、これを85°Cで2時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た。この時のポリケトン溶液の相分離温度は43°Cであった（表1）。得られたポリケトン溶液を20μmのフィルターを通過させた後、直径0.15mmの穴が50個ある紡口口金からプランジャー型押出機を用いて、80°C、5m/分の速度で押し出し、エアギャップ長10mmを通過させ、そのまま2°Cの水である凝固浴中を通した後、6m/分の速度でネルソンロールを用いて引き上げた（凝固ドラフト=1.2）。

【0076】

次いでそのネルソンロール上で水を吹きかけて洗浄し、更に1%の塩酸浴を通して6m/分の速度でネルソンロールを用いて引き上げた後、そのネルソンロー

ル上で水を吹きかけて洗浄し、220°Cのホットプレート上を通して乾燥後、5.4 m／分で巻き取った（乾燥ドラフト=0.9）。この纖維を実施例1と同様に4段延伸を行い、その後張力0.1 cN/dtexで巻取ってポリケトン纖維を得た（表1）。この纖維の断面を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察したところ、スキンコア構造を示さず均質な構造であった。この纖維は、高強度、高弾性率であって、かつ耐熱性、寸法安定性、耐疲労性、加工性に優れていた。また、この纖維中のPd含量は25 ppm、Zn量は6 ppmであった。

【0077】

【実施例7】

実施例1において、巻き取り前に得られた纖維を200°Cのホットプレートを用い、張力0.03 cN/dtexにて熱処理し巻き取った以外は、実施例1と同様の紡糸を繰り返した（表1）。得られた延伸糸の熱収縮率、最大熱収縮応力は低下し、寸法安定性が向上した。また、この纖維中のPd含量は25 ppm、Zn量は10 ppmであった。

【0078】

【比較例1】

塩濃度75重量%の塩化亜鉛と塩化ナトリウムの混合塩（塩化亜鉛／塩化ナトリウムの重量比は86.7/13.3）水溶液に、参考例1で得たポリケトンを5.0重量%となるように30°Cで混合し、10 torrまで減圧した。泡の発生が無くなった後減圧のまま密閉し、これを85°Cで2時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た。このポリケトン溶液は-5°Cまで冷却しても相分離温度は観測されず、均一な溶液のままであった。このポリケトン溶液を用い、実施例1と同様の紡糸を行った（表1）。この纖維の断面を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察したところ、スキンコア構造を示し纖維内部には微細な空隙が存在していた。また、撓りを行った時に毛羽発生程度が多く、耐疲労性は不十分なものであった。

【0079】

【比較例2】

参考例1のポリケトンの代わりに、参考例2のポリケトンを用いた以外は、実

施例1と同様の紡糸を行った。このポリマー溶液は着色が激しく、-3℃以下にしてもゲル状に固まりにくく相分離温度の決定ができなかった（表1）。このポリケトンをこの纖維の断面を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察したところ、スキンコア構造を示し纖維内部には微細な空隙が存在していた。また、撓りを行った時に毛羽発生程度が多く、耐疲労性は不十分なものであった。また、この纖維中のPd含量は51ppm、Zn量は10ppmであった。

【比較例3】

実施例1のポリケトン溶液を100℃に加熱し、相分離温度よりも高い50℃の凝固浴に押し出した以外は実施例1と同様の紡糸を行った（表1）。この纖維の断面を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察したところ、スキンコア構造を示し纖維内部には微細な空隙が存在していた。また、撓りを行った時に毛羽発生程度が多く、耐疲労性は不十分なものであった。

【0080】

【比較例4】

塩濃度7.5重量%の塩化亜鉛水溶液に、参考例1で得たポリケトンを7.5重量%となるように30℃で混合し、10torrまで減圧した。泡の発生が無くなったら後減圧のまま密閉し、これを85℃で2時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た。このポリケトン溶液は-5℃まで冷却しても相分離温度は観測されず、均一な溶液のままであった。このポリケトン溶液を用い、実施例と同様に紡糸実験を行った（表2）。この纖維の断面を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察したところ、スキンコア構造を示し纖維内部には微細な空隙が存在していた。また、撓りを行った時に毛羽発生程度が多く、耐疲労性は不十分なものであった。

【0081】

【比較例5】

ヘキサフルオロイソプロパノールに、参考例1のポリケトンを参考例1で得たポリケトンを6.5重量%となるように25℃で混合し、10torrまで減圧した。泡の発生が無くなった後減圧のまま密閉し、これを50℃で2時間攪拌することにより均一で透明なポリケトン溶液を得た。このポリケトン溶液は-5℃

まで冷却しても相分離温度は観測されず、均一な溶液のままであった。このポリケトン溶液をアセトンを凝固浴液とした凝固浴へ押し出し、実施例1と同様の紡糸を行った（表2）。この纖維の断面を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察したところ、スキンコア構造を示し纖維内部には微細な空隙が存在していた。また、燃りを行った時に毛羽発生程度が多く、耐疲労性は不十分なものであった。

【0082】

【表1】

項	実験例1		実験例2		実験例3		実験例4		実験例5		実験例6		実験例7		比較例1		比較例2		比較例3	
	CeCl ₂ /ZnCl ₂	ZnCl ₂ /NaCl	CeCl ₂ /ZnCl ₂																	
重量比	64.5/36.5	64.5/36.5	62.0/38.0	62.0/38.0	64.5/35.5	64.5/35.5	48.4/35.5/16.1	61.3/35.5/13.2	64.5/35.5/13.2	86.7/13.3	86.7/13.3	86.6/35.6	86.6/35.6	86.6/35.6	86.6/35.6	86.6/35.6	86.6/35.6	86.6/35.6		
塗覆度(重量%)	62	62	62	62	62	62	62	62	62	75	75	62	62	62	62	62	62	62	62	
ポリマーの塗覆粘度(dL/g)	5.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
分子量分布度	3.0	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	
Pd含有量(ppm)	30	5	5	5	5	5	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
ホリマ重量(%)	7.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	
相分離温度(℃)	35	30	30	30	30	30	47	47	47	43	43	35	<6	<6	不測知	不測知	不測知	不測知	35	
押し出し温度(℃)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
凝固浴温度(℃)	2	2	2	2	-3	-3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
凝固ドロフト	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	1.2	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
乾燥ドロフト	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
毛細吸引管の張力	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
物理特性																				
繊維の密度粘度(dL/g)	3.0	3.2	3.1	3.1	3.0	3.0	2.9	2.9	2.9	2.7	2.7	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	3.1	
結晶配向度(%)	97	97	98	97	98	98	97	98	98	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	
密度(g/cm ³)	1.321	1.320	1.316	1.320	1.324	1.320	1.320	1.324	1.320	1.321	1.321	1.321	1.321	1.321	1.321	1.321	1.321	1.321	1.321	
熱伝導率(W/mK)	1.5	1.8	1.6	1.6	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.7	0.5	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	
最大吸収能力(cN/dtex)	0.61	0.62	0.67	0.69	0.70	0.65	0.65	0.70	0.65	0.21	0.21	0.81	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	
強度(cN/dtex)	61.1	63.3	64.4	64.4	60.7	60.7	60.7	60.7	60.7	60.9	60.9	70.2	70.2	70.2	70.2	70.2	70.2	70.2	70.2	
伸び(%)	17.9	18.7	18.0	19.5	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	18.1	18.1	12.3	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	
彈性率(cN/dtex)	4.9	5.1	5.0	4.8	4.6	4.6	5.3	5.3	5.3	5.1	5.1	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
引張り強度(%)	467	489	454	485	476	476	476	476	476	487	487	290	290	290	290	290	290	290	290	
引張り剛性(%)	60	61	62	63	61	61	61	61	61	62	62	48	48	48	48	48	48	48	48	

【0083】

【表2】

表2

溶媒	比較例4 塩化亜鉛水溶液	比較例5 $(CF_3)_2CH_2OH$
重量比	—	—
塗濃度(重量%)	75%	—
ポリマーの極限粘度(dl/g)	5.0	5.0
分子量分散度	2.1	2.1
Pd含有量(ppm)	30	30
ポリマー濃度(重量%)	7.5	7.5
相分離温度(°C)	なし	なし
押し出し温度(°C)	80	25
凝固浴温度(°C)	25	25
凝固ドラフト	1.0	1.0
乾燥ドラフト	1.0	1.0
繊維物性		
繊維の極限粘度(dl/g)	3.2	3.4
結晶配向度(%)	95	95
密度(g/cm ³)	1.290	1.287
熱収縮率(%)	3.1	3.2
最大熱収縮応力(cN/dtex)	0.8	0.8
強度(cN/dtex)	71	75
伸度(%)	13.2	9.2
弾性率(cN/dtex)	4.8	5.0
耐疲労性(%)	270	240
	48	42

【0084】

【発明の効果】

本発明のポリケトン繊維は、高強度、高弾性率であって、かつ耐熱性、寸法安定性、耐疲労性、加工性に優れるので、そのままの形態、ポリケトン繊維コードは、そのままあるいは繊維製品に加工され、衣料用、産業用、生活資材等の幅広い用途に適用可能である。尚、本発明において繊維製品とは、本発明のポリケトン繊維のみから構成される糸、中空糸、多孔糸、綿、紐、編物、織物、不織布およびこれらを使用した衣類、医療用器具、生活資材、タイヤコード、ベルト、ロープ、コンクリート補強材料等はもちろんのこと、該ポリケトン繊維を少なくとも一部に使用した繊維製品が含まれる。

【0085】

該繊維製品においては、ナイロン6、ナイロン6・6等のポリアミド繊維、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレ

フタレート等のポリエスチル纖維、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン纖維、ポリビニルアルコール纖維、アラミド纖維、羊毛、ポリアクリロニトリル纖維、木綿、ビスコースレーヨン等のセルロース纖維などの従来公知の纖維と複合して用いてもよい。また、同一種の纖維であっても熱的・機械的特性の異なる纖維、あるいは纖度やフィラメント数の異なる纖維、または長纖維や短纖維、紡績糸などを複合して用いてもよい。

特に本発明のポリケトン纖維はタイヤコード、ベルト、ホース、ロープ等のゴム補強材料、コンクリート補強材料、フィルターやハウスラップ等の不織布、更にはエアバッグやシート等の織物、漁網などの編み物、釣り糸、縫い糸等の産業用資材や婦人用衣料、スポーツ用衣料、ユニフォーム、作業衣などの衣料用纖維、生活用資材などに幅広く使用することが可能となる。

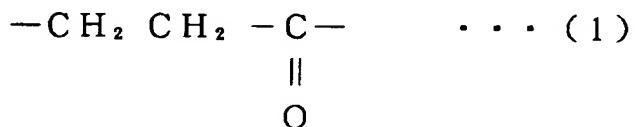
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高強度、高弾性率であって、かつ耐熱性、寸法安定性、耐疲労性、加工性に優れるポリケトン繊維、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 主たる繰り返し単位が下記式(1)で示されるケトン単位から構成され、(a)～(e)を満たすことを特徴とするポリケトン繊維。

【化1】



- (a) 極限粘度が0.5 dl/g以上であること
- (b) 結晶配向度が90%以上であること
- (c) 密度が1.300 g/cm³以上であること
- (d) 弹性率が200 cN/dtex以上であること
- (e) 150°Cにおける熱収縮率が-1～3%であること

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-274563
受付番号	50101332576
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 9月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 9月11日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成株式会社